

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002289222

PUBLICATION DATE : 04-10-02

APPLICATION DATE : 26-03-01

APPLICATION NUMBER : 2001088889

APPLICANT : MITSUI CHEMICALS INC;

INVENTOR : TSUKAMOTO KOJI;

INT.CL. : H01M 8/02 C08G 61/10 H01M 8/10

TITLE : ION-CONDUCTIVE POLYMER, AND POLYMER FILM AND FUEL CELL USING IT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ion-conductive polymer having high ionic conductivity, excellent in heat resistance and having a protonic acid radical and provide an ion-conductive polymer film for a fuel cell and a fuel cell using it.

SOLUTION: This polymer used in this invention is characterized in separating the proton acid radical such as a sulfonic acid radical or a carboxylic acid radical from the principal chain structure of the polymer by a spacer structure of one or more atoms such as alkyl, ketone, nitrile or polyimide.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-289222

(P2002-289222A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002. 10. 4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード\* (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P 4 J 0 3 2

C 0 8 G 61/10

C 0 8 G 61/10

5 H 0 2 6

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-88889(P2001-88889)

(22) 出願日 平成13年3月26日 (2001. 3. 26)

(71) 出願人 00000387

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 森園 賢一

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三

井化学株式会社内

(72) 発明者 塚本 幸治

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株

式会社内

Fターム(参考) 4J032 CA03 CA04 CB01 CB03 CB04

CB07 CB08 CB11 CC01 CD02

CD07 CD08 CD09 CE03 CE20

CC01

5H026 AA06 CX05 EE18

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性高分子およびそれを用いた高分子膜と燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 イオン伝導性が高く耐熱性に優れたプロトン酸基を持ったイオン伝導性高分子、およびこれを利用した燃料電池用イオン伝導性高分子膜および燃料電池を提供することである。

【解決手段】 プロトン酸基例えばスルホン酸基、カルボン酸基などが、高分子主鎖構造から1原子以上のスペーサー構造例えばアルキル、ケトン、ニトリル、ポリイミドなどにより隔てられていることを特徴とする高分子を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】プロトン酸基が、高分子主鎖構造から1原子以上のスペーサー構造により隔てられていることを特徴とするイオン伝導性高分子。

【請求項2】プロトン酸基と高分子主鎖構造とを隔てるスペーサー構造が、炭素、ケトン、エーテル、チオエーテル、シリルエーテル、アミド、エステル、イミド、カーボネート、ウレタンであることを特徴とするイオン伝導性高分子。

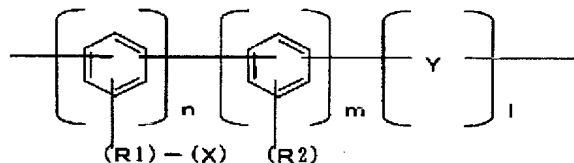
【請求項3】スペーサー構造が、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ケトン、エーテル、チオエーテル、アルデヒド、アミド、エステル、チオール、シアノ、ウレタン、ハロゲン、ニトリル、カルボキシル、シリル、ポリアルケンオキシ、ポリアリーレンオキシ、ポリアリーレンスルフェート、ポリアリーレンスルホン、ポリフェノキシフェニルケトン、ポリスチレン、ポリフェニレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、を含むモノマー、オリゴマーまたはポリマー基であることを特徴とする請求項1、2記載のイオン伝導性高分子。

【請求項4】高分子主鎖構造が、ポリフェニレン骨格、ポリエステル骨格、ポリアルケンオキシ骨格、ポリアリーレンオキシ骨格、ポリアリーレンスルフェート骨格、ポリアリーレンスルホン骨格、ポリフェノキシフェニルケトン骨格、ポリスチレン骨格、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリオレフィン骨格を有することを特徴とする請求項1～3記載のイオン伝導性高分子。

【請求項5】プロトン酸基が、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基であることを特徴とする請求項1～4記載のイオン伝導性高分子。

【請求項6】下記一般式(Ⅰ)で表わされることを特徴とする請求項1～5記載のイオン伝導性高分子。

【化1】



(Ⅰ)

(式中R1およびR2は同じでも異なってもよく、また最大4個まで芳香族環を置換してもよく、水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ケトン、エーテル、チオエーテル、シリルエーテル、アルデヒド、アミド、エステル、チオール、シアノ、ハロゲン、ポリアルケンオキシ、ポリアリーレンオキシ、ポリアリーレンスルフェート、ポリアリーレンスルホン、ポリフェノキシフェニルケトン、ポリスチレン、ポリフェニレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、を含むモノマー、オリゴマーまたはポリマ

ー基であり、Yは存在しないか、または、 $-Ar-$ 、 $-Z-$ 、 $-Z-Ar-$ 、および $-Ar-Z-Ar-$ からなる群より選ばれ、ここでZは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR'$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)NH(CO)-$ 、 $-NR'(CO)-$ 、フタルイミド、ピロメリットイミド、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、および $-CR'R''$ からなる群より選ばれた2価の基であり、ここで $R'$ および $R''$ は独立に、アルキルまたはアリールであり、そしてそれは結合しあってもよく、そして、Arは、フェニル、ナフタレン、アントラセン等のアリーレン、ヘテロアリーレン並びに少なくとも1個のR基で置換されたアリーレンおよびヘテロアリーレンからなる群より選ばれ、Xはスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基から選ばれるプロトン酸基であり、nは1以上の整数であり、mおよびlは0以上の整数であり、少なくとも $n+m+l$ は4以上であり、n、m、lのそれぞれの部分はブロックでもランダムでもよい。)

【請求項7】請求項1～6に記載のイオン伝導性高分子を用いることを特徴とするイオン伝導性高分子膜。

【請求項8】請求項1～7に記載のいずれかに記載のイオン伝導性高分子体膜を用いることを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水素、水、アルコールなどを燃料に用いる燃料電池などに適用できる、イオン伝導性が高く耐熱性に優れた、燃料電池用膜に適したプロトン酸基を持ったイオン伝導性高分子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題の点から新エネルギー蓄電あるいは発電素子が社会で強く求められてきている。燃料電池もその1つとして注目されており、低公害、高効率という特徴から最も期待される発電素子である。燃料電池とは、水素やメタノール等の燃料を酸素または空気をを用いて電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すものである。

【0003】このような燃料電池は、用いる電解質の種類によってりん酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型および高分子電解質型に分類される。りん酸型燃料電池は、すでに電力用に実用化されている。しかし、りん酸型燃料電池は高温(200℃前後)で作用させる必要があり、そのため起動時間が長い、システムの小型化が困難であること、またりん酸のプロトン伝導度が低いために大きな電流を取り出せないという欠点を有していた。

【0004】これに対して、高分子型燃料電池は操作温度が最高で約80～100℃程度である。また、用いる電解質膜を薄くすることによって燃料電池内の内部抵抗を低減できるため高電流で操作でき、そのため小型化が

可能である。このような利点から高分子型燃料電池の研究が盛んになってきている。

【0005】この高分子型燃料電池に用いる高分子電解質膜には、燃料電池の電極反応に関与するプロトンについて高いイオン伝導性が要求される。このようなイオン伝導性高分子電解質膜材料としては、商品名Nafion（デュボン社製）またはDow膜（ダウ社製）などの超強酸基含有フッ素系高分子が知られている。しかし、これらの高分子電解質材料はフッ素系高分子であるために、非常に高価であるという問題を抱えている。また、これらの高分子の持つガラス転移温度が低いために、操作温度である100℃前後での水分保持が十分でないために高いイオン伝導度を生かしきれず、イオン伝導度が急激に低下し電池として作用できなくなるという問題があった。

【0006】一方、イオン伝導性を持たせるためにポリマーにカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選ばれる、イオンに解離し得る残基を持たせることが特表平8-504293に記載されているが、ポリマー骨格やイオン伝導度については何等限定されていなかった。また、プロトン酸基を含有した主鎖にフェニレン構造を含むことを特徴とするイオン伝導性高分子は、WO9424717に記載されているが、スルホン基の部位が特定されておらず、イオン伝導性を示すことを示しているものの低い値であった。

【0007】今回、プロトン酸基が、高分子主鎖構造から1原子以上のスペーサー構造により隔てられていることを特徴とするイオン伝導性高分子を合成し、膜形成能およびイオン伝導性を評価してみたところ、高いイオン伝導性を示すこと、また耐熱性が高く、プロトン酸基が、高分子主鎖構造から1原子以上のスペーサー構造により隔てられていることを特徴とするイオン伝導性高分子が特に優れていることを我々は見出した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような従来技術が持つ問題を解決しようとしたものである。すなわち、イオン伝導性が高く耐熱性に優れたプロトン酸基を持ったイオン伝導性高分子、およびこれを利用した燃料電池用イオン伝導性高分子膜および燃料電池を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明が提供する燃料電池用イオン伝導性高分子膜は、プロトン酸基が、高分子主鎖構造から1原子以上のスペーサー構造により隔てられていることを特徴とするイオン伝導性高分子であることを特徴としている。

【0010】本発明に係る燃料電池は、上記のイオン伝導性高分子膜を用いることを特徴としている。

【0011】本発明に係るイオン導電性高分子膜は、実用上問題ない高いイオン伝導性を有し、かつ耐熱性に優

れている。

【0012】特に、本発明に係るイオン導電性高分子膜を用いて燃料電池を形成すると、耐久性に優れた、低抵抗で高電流操作可能な燃料電池を得ることができる。

【0013】すなわち、本発明は以下の事項により特定されるものである。

【0014】＜1＞プロトン酸基が、高分子主鎖構造から1原子以上のスペーサー構造により隔てられていることを特徴とするイオン伝導性高分子。

【0015】＜2＞プロトン酸基と高分子主鎖構造とを隔てるスペーサー構造が、炭素、ケトン、エーテル、チオエーテル、シリルエーテル、アミド、エステル、イミド、カーボネート、ウレタンであることを特徴とするイオン伝導性高分子。＜3＞スペーサー構造が、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ケトン、エーテル、チオエーテル、アルデヒド、アミド、エステル、チオール、シアノ、ウレタン、ハロゲン、ニトリル、カルボキシル、シリル、ポリアルケンオキシ、ポリアリーレンオキシ、ポリアリーレンスルフェート、ポリアリーレンスルホン、ポリフェノキシフェニルケトン、ポリスチレン、ポリフェニレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、を含むモノマー、オリゴマーまたはポリマー基であることを特徴とする請求項1、2記載のイオン伝導性高分子。

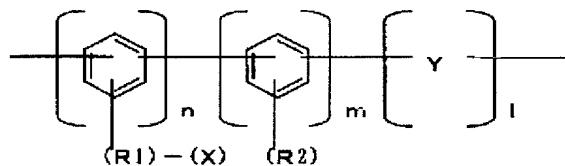
【0016】＜4＞高分子主鎖構造が、ポリフェニレン骨格、ポリエステル骨格、ポリアルケンオキシ骨格、ポリアリーレンオキシ骨格、ポリアリーレンスルフェート骨格、ポリアリーレンスルホン骨格、ポリフェノキシフェニルケトン骨格、ポリスチレン骨格、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリオレフィン骨格を有することを特徴とする請求項1～3記載のイオン伝導性高分子。

【0017】＜5＞プロトン酸基が、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基であることを特徴とする請求項1～4記載のイオン伝導性高分子。

【0018】＜6＞下記一般式（I）で表わされることを特徴とする請求項1～5記載のイオン伝導性高分子。

【0019】

【化2】



(I)

（式中R1およびR2は同じでも異なってもよく、また最大4個まで芳香族環を置換してもよく、水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ケトン、エーテル、チオエーテル、シリルエーテル、アルデヒド、アミド、エステル、チオール、シアノ、ハロゲ

ン、ポリアルケンオキシ、ポリアリーレンオキシ、ポリアリーレンスルフェート、ポリアリーレンスルホン、ポリフェノキシフェニルケトン、ポリスチレン、ポリフェニレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、を含むモノマー、オリゴマーまたはポリマー基であり、Yは存在しないか、または、 $-Ar-$ 、 $-Z-$ 、 $-Z-Ar-$ 、および $-Ar-Z-Ar-$ からなる群より選ばれ、ここでZは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR'$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)NH(CO)-$ 、 $-NR'(CO)-$ 、フタルイミド、ピロメリットイミド、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、および $-CR'$ 、 $R'$ からなる群より選ばれた2価の基であり、ここで $R'$ および $R''$ は独立に、アルキルまたはアリールであり、そしてそれは結合しあってもよく、そして、Arは、フェニル、ナフタレン、アントラセン等のアリーレン、ヘテロアリーレン並びに少なくとも1個のR基で置換されたアリーレンおよびヘテロアリーレンからなる群より選ばれ、Xはスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基から選ばれるプロトン酸基であり、nは1以上の整数であり、mおよび1は0以上の整数であり、少なくとも $n+m+1$ は4以上であり、n、m、1のそれぞれの部分はブロックでもランダムでもよい。) )

<7>請求項1～6に記載のイオン伝導性高分子を用いることを特徴とするイオン伝導性高分子膜。

【0020】<8>請求項1～7に記載のいずれかに記載のイオン伝導性高分子体膜を用いることを特徴とする燃料電池。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るイオン伝導性高分子について具体的に説明する。

<イオン伝導性高分子の概観>まず、プロトン酸基が、高分子主鎖構造から1原子以上のスペーサー構造により隔てられていることを特徴とするイオン伝導性高分子について説明する。

【0022】本発明におけるスペーサー構造とは、プロトン酸基と高分子主鎖構造とを隔てている構造物のことをいう。

【0023】本発明におけるイオン伝導性高分子は、プロトン酸基と高分子主鎖構造とを隔てるスペーサー構造が、炭素、ケトン、エーテル、チオエーテル、シリルエーテル、アミド、エステル、イミド、カーボネート、ウレタンであることを特徴とするイオン伝導性高分子であり、スペーサー構造の連結部分以外は特に制限されることはないが、好ましくは、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ケトン、エーテル、チオエーテル、アルデヒド、アミド、エステル、チオール、シアノ、ウレタン、ハロゲン、ニトリル、カルボキシル、シリル、ポリアルケンオキシ、ポリアリーレンオキシ、ポリアリーレンスルフェート、ポリアリーレンスルホン、

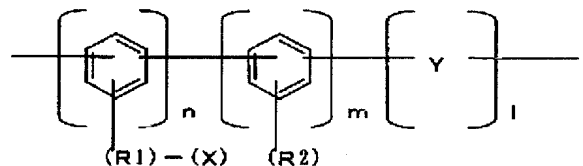
ポリフェノキシフェニルケトン、ポリスチレン、ポリフェニレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、を含むモノマー、オリゴマーまたはポリマー基であることを特徴としている。

【0024】さらに高分子主鎖構造が、ポリフェニレン骨格、ポリエステル骨格、ポリアルケンオキシ骨格、ポリアリーレンオキシ骨格、ポリアリーレンスルフェート骨格、ポリアリーレンスルホン骨格、ポリフェノキシフェニルケトン骨格、ポリスチレン骨格、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリオレフィン骨格を有することを特徴としている。

<高分子主鎖構造>本発明における高分子主鎖構造は、特に制限されるわけではないが、より好ましいイオン伝導性高分子の基本構造としては一般式(I)で表わされる部分を含むことを特徴としている。

【0025】

【化3】



(I)

(式中R1およびR2は同じでも異なってもよく、また最大4個まで芳香族環を置換してもよく、水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ケトン、エーテル、チオエーテル、シリルエーテル、アルデヒド、アミド、エステル、チオール、シアノ、ハロゲン、ポリアルケンオキシ、ポリアリーレンオキシ、ポリアリーレンスルフェート、ポリアリーレンスルホン、ポリフェノキシフェニルケトン、ポリスチレン、ポリフェニレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、を含むモノマー、オリゴマーまたはポリマー基であり、Yは存在しないか、または、 $-Ar-$ 、 $-Z-$ 、 $-Z-Ar-$ 、および $-Ar-Z-Ar-$ からなる群より選ばれ、ここでZは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR'$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)NH(CO)-$ 、 $-NR'(CO)-$ 、フタルイミド、ピロメリットイミド、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、および $-CR'$ 、 $R'$ からなる群より選ばれた2価の基であり、ここで $R'$ および $R''$ は独立に、アルキルまたはアリールであり、そしてそれは結合しあってもよく、そして、Arは、フェニル、ナフタレン、アントラセン等のアリーレン、ヘテロアリーレン並びに少なくとも1個のR基で置換されたアリーレンおよびヘテロアリーレンからなる群より選ばれ、Xはスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基から選ばれるプロトン酸基であり、nは1以上の整数であり、mおよび1は0以上の整数であり、少なくとも $n+m+1$ は4以上

であり、n、m、lのそれぞれの部分はブロックでもランダムでもよい。）

【0026】<Y-の構造>前記式(I)中Yは、存在しないか、または、-Ar-、-Z-、-Z-Ar-、および-Ar-Z-Ar-からなる群より選ばれ、ここでZは-O-、-S-、-NR'-、-O(CO)-、-(CO)NH(CO)-、-NR'(CO)-、フタルイミド、ピロメリットイミド、-CO-、-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-、および-CR'R'-からなる群より選ばれた2価の基であり、ここでR'およびR'は独立に、アルキルまたはアリールであり、そしてそれは結合しあってもよく、そして、Arは、フェニル、ナフタレン、アントラセン等のアリーレン、ヘテロアリーレン並びに少なくとも1個のR基で置換されたアリーレンおよびヘテロアリーレンからなる群より選ばれる。

【0027】より具体的には、前記式(I)で表わされるYは、ビフェニレン、ターフェニレン、キノリン、キナゾリン、ナフチレン、アントラセニル、ピレン、アズレン、ピリジン、ビピリジン、ピリミジン、フェナントレン、ピロール、チオフェン、ビニレン、ジフェニルエーテル、ジフェニルケトン、インデン、さらに詳しくはエステルおよびアミド型Yの好ましい例は、-(フェニレン-CONH-フェニレン)-、-(フェニレン-COO-フェニレン-OCO)-フェニレン-、-(フェニレンカルボニル)-フェニレン-、-(フェニレン-カルボニル-フェニレン-オキソ-フェニレン-カルボニル-フェニレン)-である。

【0028】本発明のポリマーがブロックコポリマーであるときに、繰返し単位Yはオリゴマーまたはポリマーセグメントを形成し、その制限しない例はポリアミド、ポリアリーレート、ポリアリーレンオキシド、ポリカーボネート、ポリジメチルシロキサン、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリフェニレン、置換ポリフェニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、液晶ポリマー、ポリフェニレンスルフィド等である。

【0029】ポリアリーレンオキシドは、本明細書中において、タイプ(-Ar-O-)nのポリマーの総括的な名称であることが意図される。ポリアリーレンオキシドは、制限するわけではないが、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(オキシ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニレン)およびポリ(オキシ-2,6-ピリジンジイル)を含む。ポリエーテルケトンは、本明細書中において、フェニレン、オキソおよびカルボニル繰返し単位を含む様々なポリマーを総括することが意図され、制限するわけではないが、ポリエーテルエーテルケトンのためにPEEKとしても知られているボ

リ(オキシ-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)、および関連ポリマーPEK等を含む。ポリアリーレートはテレフタル酸またはイソフタル酸と、ビスフェノールA(2,2'-イソプロピリデンジフェノール)、レソルシノール、ヒドロキノ、4,4'-ジヒドロキシビフェニルのようなジオールとから生成された様々なポリマーの総括的な名称であることが意図される。上記の一般名は当業者によく知られている。ポリアミドは、制限するわけではないが、ジアミン、例えば、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン等と、二酸、例えば、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、琥珀酸等との通常の縮合から生成されたポリマーを含む。

【0030】ポリエステルは、制限するわけではないが、ジオール、例えば、エチレングリコール、1,6-ヘキサレンジオール、ヒドロキノ、プロピレングリコール、レソルシノール等と、二酸、例えば、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、琥珀酸等との通常の縮合から生成されたポリマーを含む。

【0031】<R<sub>2</sub>の構造>上記式(I)中、R<sub>2</sub>の構造は、最大4個まで芳香族環を置換してもよく、水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ケトン、エーテル、チオエーテル、シリルエーテル、アルデヒド、アミド、エステル、チオール、シアノ、ハロゲン、ポリアルケンオキシ、ポリアリーレンオキシ、ポリアリーレンスルフェート、ポリアリーレンスルホン、ポリフェノキシフェニルケトン、ポリスチレン、ポリフェニレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、を含むモノマー、オリゴマーまたはポリマー基である。

【0032】具体的には、水素原子、ハロゲン、原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、アルミニウム含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を挙げることができる。

【0033】より具体的には、R<sub>2</sub>が水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、メルカプト基、アルミニウム含有基またはヒドロキシ基等を挙げることができる。

【0034】<スペーサーの構造>本発明において、前記式(I)で表わされるプロトン酸基を含有したnの部分に相当するR<sub>1</sub>は、連結基と称することがある。

【0035】R<sub>1</sub>の構造としては、最大4個まで芳香族環を置換してもよく、水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ケトン、エーテル、チオエー

テル、シリルエーテル、アルデヒド、アミド、エステル、チオール、シアノ、ハロゲン、ポリアルケンオキシ、ポリアリーレンオキシ、ポリアリーレンスルフェート、ポリアリーレンスルホン、ポリフェノキシフェニルケトン、ポリスチレン、ポリフェニレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、を含むモノマー、オリゴマーまたはポリマー基である。R1は、フェニル基、ベンゾイル基、フェノキシ基、炭素数1から20までのアルキル基であることが好ましく、フェノキシ基あるいは炭素数1から20までのアルキル基であることがより好ましい。

【0036】＜プロトン酸基＞上記式(I)中、Xはプロトン酸基であり、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基であることを特徴としている。特定の官能基を単独で用いても、2種類以上の官能基を用いても良い。好ましくはスルホン酸基を用いることができる。

＜スペーサー構造の導入方法＞このようなプロトン酸基を含有したスペーサー構造の導入方法として、スペーサー構造が組み込まれているモノマー（以下、スペーサー型モノマー）を重合する方法を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0037】たとえば、ジクロロフェニルベンゼンスルホン酸、ジクロロフェニルナフタレンスルホン酸、ジクロロフェニルアントラセンスルホン酸、ジブロモフェニルベンゼンスルホン酸、ジブロモフェニルナフタレンスルホン酸、ジブロモフェニルアントラセンスルホン酸、ジクロロフェニル置換ベンゼンスルホン酸、ジクロロフェニル置換ナフタレンスルホン酸、ジクロロフェニル置換アントラセンスルホン酸、ジブロモフェニル置換ベンゼンスルホン酸、ジブロモフェニル置換ナフタレンスルホン酸、ジブロモフェニル置換アントラセンスルホン酸などスペーサー部分が芳香族基であるモノマー、あるいは縮合環芳香族基モノマー、複素環芳香族基モノマー、

【0038】さらにはジクロロフェニルメチルスルホン酸、ジクロロフェニルエチルスルホン酸、ジクロロフェニルプロピルスルホン酸、ジクロロフェニルブチルスルホン酸、ジクロロフェニルペンチルスルホン酸、ジクロロフェニルヘキシルスルホン酸、ジクロロフェニルオクチルスルホン酸、ジクロロフェニルノニルスルホン酸、ジクロロフェニルデカニルスルホン酸、ジブロモフェニルメチルスルホン酸、ジブロモフェニルエチルスルホン酸、ジブロモフェニルプロピルスルホン酸、ジブロモフェニルブチルスルホン酸、ジブロモフェニルペンチルスルホン酸、ジブロモフェニルヘキシルスルホン酸、ジブロモフェニルオクチルスルホン酸、ジブロモフェニルノニルスルホン酸、ジブロモフェニルデカニルスルホン酸などスペーサー部分がアルキル基であるモノマー、あるいは置換基含有アルキル基モノマー、

【0039】さらにはジクロロフェノキシベンゼンスル

ホン酸、ジクロロフェノキシナフタレンスルホン酸、ジクロロフェノキシアントラセンスルホン酸、ジブロモフェノキシベンゼンスルホン酸、ジブロモフェノキシナフタレンスルホン酸、ジブロモフェノキシアントラセンスルホン酸、ジクロロフェノキシ置換ベンゼンスルホン酸、ジクロロフェノキシ置換ナフタレンスルホン酸、ジクロロフェノキシ置換アントラセンスルホン酸、ジブロモフェノキシ置換ベンゼンスルホン酸、ジブロモフェノキシ置換ナフタレンスルホン酸、ジブロモフェノキシ置換アントラセンスルホン酸などスペーサー部分が芳香族オキシ基であるモノマー、あるいは縮合環芳香族オキシ基モノマー、複素環芳香族オキシ基モノマー、

【0040】さらにはジクロロフェノキシメチルスルホン酸、ジクロロフェノキシエチルスルホン酸、ジクロロフェノキシプロピルスルホン酸、ジクロロフェノキシブチルスルホン酸、ジクロロフェノキシペンチルスルホン酸、ジクロロフェノキシヘキシルスルホン酸、ジクロロフェノキシオクチルスルホン酸、ジクロロフェノキシノニルスルホン酸、ジクロロフェノキシデカニルスルホン酸、ジブロモフェノキシメチルスルホン酸、ジブロモフェノキシエチルスルホン酸、ジブロモフェノキシプロピルスルホン酸、ジブロモフェノキシブチルスルホン酸、ジブロモフェノキシペンチルスルホン酸、ジブロモフェノキシヘキシルスルホン酸、ジブロモフェノキシオクチルスルホン酸、ジブロモフェノキシノニルスルホン酸、ジブロモフェノキシデカニルスルホン酸などスペーサー部分がアルコキシ基であるモノマー、あるいは置換基含有アルコキシ基モノマーであり、これはスペーサー部の連結基がエーテル基であり、さらには同様にこの連結基がエステル基、アミド基、チオエーテル基、イミン基、

基、芳香族基であってもよく、スペーサー部分がオリゴマー、ポリマー鎖となってもよく、含有するスルホン酸基は多数個でもよい。

【0041】＜イオン伝導性高分子の製造方法＞本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴とするイオン伝導性高分子は以下のようにして合成できるが、必ずしもこれらの方法や条件に従わなくてもよい。

【0042】なお、上記記載のモノマーはT. Kanbara, T. Kushida, N. Saito, I. Kuwajima, K. Kubota, およびT. Yamamoto により、Chemistry Letters, 1992, 583 ~586 に記載されたニッケル(0)化合物を用いた還元カップリング、または米国特許第'457号若しくは米国特許第5,241,044号に記載されたニッケル触媒された還元カップリング、I. Colon, D.R. Kelsey により、J. Org. Chem, 1986, 51, 2627に記載されたニッケル(0)化合物を用いた還元カップリングにより、本発明のポリマーを生成するように重合することができる。

【0043】＜組成物＞本発明のプロトン酸基を含有す

るスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子は、一種で使用するも、複数種をブレンドして使用しても良い。また、他のポリマーとのブレンドとして使用することも可能である。ブレンドするポリマーは特に限定されないが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、などが挙げられる。これらのポリマーがプロトン酸基を有していることがより好ましい。これらのポリマーとブレンドさせる際、本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子は30%以上含まれることが好ましく、50%以上がより好ましい。本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子が少な過ぎるとイオン伝導度を十分に発揮できない。また、本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子は親水性が高いため、他のポリマーとブレンドさせると高温での耐水性が高くなる傾向にある。

【0044】＜イオン導電性高分子膜＞このようなプロトン酸基含有プロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子は、耐熱性に優れ、かつ化学的に安定で通常の保存状態で劣化することもない。さらにこのようなプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子は物理的にも強度が高いという特性を有している。

【0045】そのため、本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子はイオン伝導性高分子膜として十分な膜強度と優れた性能を示す。また、イオン伝導性高分子膜に限定されず、それ以外の膜として使用しても構わない。たとえば、ポリマー電池用電解膜、イオン交換膜、滲透膜、分離膜、水吸収膜、表面保護膜などである。ここでいう十分な膜強度とは支持体なしで自立膜を形成できることであり、イオン伝導とは、電場下でイオンが移動して電流が流れる現象（化学大辞典による）であり、イオン伝導性高分子膜とはそのような性質を示す高分子膜のことを意味している。

【0046】本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子を膜状の電解質として用いる場合、膜の製造方法としてはプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子を有機溶剤に溶解させた後、ガラスプレート上に塗布して、脱溶媒して膜を得る方

法、あるいは直接加熱・加圧することにより膜を得る方法などが挙げられる。ここで用いられる有機溶剤は特に限定されるものではない。

【0047】＜燃料電池＞また、本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子膜は電極との一体膜として作製することも出来る。例えば本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子から得られた膜と本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子溶液と電極剤を混合した溶液から得られる電極膜の間に少量の本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子溶液を薄く塗り張り合わせ、溶媒を蒸発させることで接着して得ることが出来る。このような電極と一体化した膜は、電極と電解質であるイオン伝導度膜間の界面抵抗を小さくできるため、燃料電池に用いた場合に低抵抗な電池を提供出来る。このとき用いられる溶媒としては、本発明のプロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子が溶解するものならば何でもよく、ジメチルアセトアミドやジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-メチルピロリジノン、N,N-メチルアセトアミド、アニソール、クロロホルム、塩化メチレン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0048】本発明に係る燃料電池は、プロトン酸基を含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子を電解質や電極の結着剤に使用しているため、耐久性に優れた、低抵抗で高電流操作可能な燃料電池を得ることが出来る。

【0049】次に本発明に係る燃料電池について具体的に説明する。

【0050】係る燃料電池はイオン伝導性を有する高分子膜とこの両側に接触して配置される正極および負極から構成される。燃料の水素は負極において電気化学的に酸化されて、プロトンと電子を生成する。このプロトンは高分子電解質膜内を酸素が供給される正極に移動する。一方、負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと酸素と電子が反応して水を生成する。

【0051】前記燃料電池を構成する電極は、導電材、結着剤および触媒から成っている。

【0052】導電材としては、電気伝導性物質であればいずれのものでもよく、各種金属や炭素材料などが挙げられる。例えばアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭および黒鉛等が挙げられ、これらが単独あるいは混合して使用される。

【0053】結着剤としては、本発明のプロトン酸基を



含有するスペーサー型モノマーを繰り返し単位に含むことを特徴としているイオン伝導性高分子を用いるのが好ましいが、他の各種樹脂を用いることもできる。その場合、各種樹脂は親水性を有するフッ素樹脂が好ましい。フッ素樹脂の中でも融点が400℃以下のものがより好ましく、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などが挙げられる。

【0054】触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であれば特に限定されないが、例えば鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、ロジウムまたはそれらの合金が挙げられる。

【0055】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何等限定されるものではない。なお、物性測定の方法は次の通りである。

【0056】イオン伝導度：直径5mmの対向する一対の白金電極にはさんで、交流インピーダンス法で測定した。装置はLCRメーター（Hewlett Packard社製4285A）を使用した。測定は、温度30℃、蒸留水の蒸気による過湿条件下で行った。

【0057】

【合成例1】窒素置換したフラスコ中に、2、5-ジクロロフェノール130.4g（0.8mol）、4-クロロベンゼンスルホン酸77g（0.4mol）、無水炭酸カリウム110.4g（0.8mol）、ピリジン15.8g（0.2mol）、銅粉末2g、ヨウ化銅2g、水250mlを混合し、窒素雰囲気下で加熱し2時間還流下反応させた。その後室温に冷却し、炭酸ナトリウム水で処理後、ジエチルエーテルで油分を抽出分離した。分離した水層に塩酸を加え、沈殿した固形物を濾過により回収した。さらに回収した固形物を水酸化ナトリウム水に溶解させ、不溶物を濾過により分離した。残った水酸化ナトリウム水溶液に酢酸を加え沈殿した固形物を濾過により回収した。さらに乾燥後、再結晶法により2、5-ジクロロ-4-フェノキシベンゼンスルホン酸13g（10%収率）を得た。

【0058】

【合成例2】ジエチルエーテル（無水）中、市販の325メッシュの亜鉛ダストを1Mの塩化水素で2回洗浄

し、次に、ジエチルエーテル（無水）中で2回洗浄し、そして真空中または不活性雰囲気下で約100℃～200℃で数時間乾燥した後に活性亜鉛ダストを得る。もし乾燥している間に塊が形成するならば、亜鉛ダストを-150℃メッシュに再シーブする。この材料は即座に使用するか、または、酸素および湿分から隔離するように不活性雰囲気下で貯蔵する。

【0059】

【実施例1】窒素置換した丸底フラスコに、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルクロリド0.213g、ヨウ化ナトリウム0.19g、トリフェニルホスフィン1.02g、合成例2で選られた活性亜鉛ダスト0.88g、合成例1で得られた2、5-ジクロロ-4-フェノキシベンゼンスルホン酸1.6g（5mmol）、ジクロロベンゼン0.74g（5mmol）および、無水N-メチルピロリドン（NMP）を加えた。この混合物を65℃で一晩攪拌した。粘性の混合物を、10% HClを含むエタノール100ml中に注ぐことにより処理した。粗生成物を濾過し、エタノールおよびアセトンで完全に濾過し、そして120℃で乾燥して1.3gのポリマー（A）を得た。

【0060】

【実施例2】2、5-ジクロロ-4-フェノキシベンゼンスルホン酸2.39g（7.5mmol）、ジクロロベンゼン0.37g（2.5mmol）に変えた以外は、実施例1と同様な操作で1.5gのポリマー（B）を得た。

【0061】

【実施例3】ジクロロベンゼン0.37g（2.5mmol）に変え、3、4-ジクロロベンゾフェノン0.63g（2.5mmol）を加えた以外は、実施例1と同様な操作で1.4gのポリマー（C）を得た。

【0062】

【実施例4】ジクロロベンゼン0.37g（2.5mmol）に変え、4、4'-ジクロロベンゾフェノン0.63g（2.5mmol）を加えた以外は、実施例1と同様な操作で1.3gのポリマー（D）を得た。

【0063】

【実施例5】得られた粉末ポリマーをN-メチルピロリドン（NMP）に溶解させ、ガラス基板上にキャストし、230℃で乾燥させ高分子膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記記載の方法でイオン伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

表1

使用ポリマー		イオン伝導度 (S/cm)
実施例1	ポリマー(A)	$2.2 \times 10^{-3}$
実施例2	ポリマー(B)	$3.1 \times 10^{-2}$
実施例3	ポリマー(C)	$2.4 \times 10^{-3}$
実施例4	ポリマー(D)	$2.1 \times 10^{-3}$

【0065】表1より、実施例1～4はNafion膜

（デュボン社製）比べてイオン伝導度同等あるいはやや

高めであった。実用上問題のない値であった。

【0066】

【発明の効果】本発明は、以上に説明したように構成されているので、耐久性に優れた、低抵抗で高電流操作可

能な燃料電池を可能とする、イオン伝導性が高く耐熱性に優れた高分子電解質膜を提供し、それを用いた優れた燃料電池を提供する。